



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 198 41 993 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
B 01 J 8/00

⑯ Aktenzeichen: 198 41 993.7
⑯ Anmeldetag: 4. 9. 1998
⑯ Offenlegungstag: 9. 3. 2000

⑯ Anmelder:
Mannesmann AG, 40213 Düsseldorf, DE
⑯ Vertreter:
P. Meissner und Kollegen, 14199 Berlin

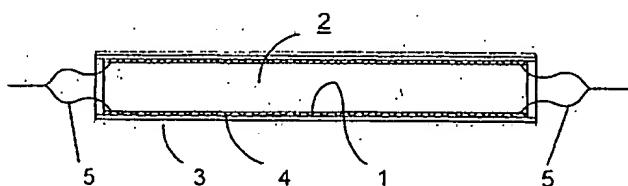
⑯ Erfinder:
Herdeg, Wolfgang, Dr.rer.nat, 85635
Hohenkirchen-Siegertsbrunn, DE; Reichenbach,
Franz, Dipl.-Ing., 82008 Unterhaching, DE
⑯ Entgegenhaltungen:
US 55 34 328

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Mikrostruktur-Reaktor

⑯ Die Erfindung betrifft einen Mikrostruktur-Reaktor zur Durchführung endothermer chemischer Reaktionen unter Anwesenheit eines durch Widerstandswärmeung elektrisch beheizbaren Katalysators (1), wobei der Reaktionsraum des Reaktors aus einer Vielzahl von Reaktionskanälen (2) besteht, die in ein Siliziumsubstrat (3) eingearbeitet sind und Querschnittsabmessungen im Submillimeterbereich aufweisen. Dabei ist der Katalysator (1) in gleichmäßiger Schichtdicke auf der Innenoberfläche der Reaktionskanäle (2) aufgebracht.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Mikrostruktur-Reaktor zur Durchführung endothermer chemischer Reaktionen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Reaktoren für endotherme Prozesse in der chemischen Industrie haben in der Regel relativ große Abmessungen und demzufolge eine große Masse, die zur Durchführung der gewünschten Reaktion in aufwendiger Weise aufgeheizt werden muß. Das hat zur Folge, daß solche Reaktoren in dynamischer Hinsicht sehr träge sind und Temperaturveränderungen nur sehr langsam folgen können. Hinzu kommt der Nachteil, daß das An- und Abfahren solcher Reaktoren viel Zeit in Anspruch nimmt.

Ein weiteres Problem herkömmlicher Reaktoren, bei denen Wärme für eine endotherme Reaktion zur Verfügung gestellt werden muß, ist in dem schlechten Wärmeübergang von einem Prozeßmedium durch die Reaktorwand in das Prozeßmedium hinein zu sehen. Wenn die Wärme von außen in den Reaktionskanal hineingeführt werden muß, ist stets mit Wärmeverlusten entsprechend der Qualität des Wärmeübergangs zu rechnen. Eine Abhilfe kann in manchen Fällen dadurch geschaffen werden, daß die Wärme für die endotherme Reaktion direkt im Reaktor durch eine kontrolliert ablaufende exotherme Reaktion bereitgestellt wird. Dies kann durch eine gezielte Teilverbrennung des Prozeßmediums erreicht werden. In einem solchen Fall kann auf einen Wärmeübergang durch die Reaktorwand verzichtet werden. Die Anlage ist insoweit entsprechend dynamischer zu betreiben. Allerdings ist dies mit dem Nachteil zu erkaufen, daß die Abgase der Verbrennung sich mit den in der endothermen Reaktion gebildeten chemischen Produkten vermischen. Dadurch werden aufwendige Trenn- und Reinigungsprozesse notwendig. Zu beachten ist auch, daß die in dem Reaktor ablaufende endotherme Reaktion durch eine Verbrennung beeinträchtigt werden kann.

Zur Lösung dieser Probleme sind Vorschläge bekanntgeworden, deren wesentliches Ziel es ist, die Masse eines Reaktors drastisch zu reduzieren und dadurch dessen Dynamik erheblich zu verbessern. Solche Lösungsansätze sind in der Entwicklung sogenannter Mikroreaktoren oder Mikrostruktur-Reaktoren zu sehen. Aus der Veröffentlichung "Entwicklung von Mikrostruktur-Apparaten für Anwendungen in der chemischen und thermischen Verfahrenstechnik" (Wissenschaftliche Berichte FZKA 6080, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998) sind Mikrostruktur-Reaktoren bekannt, die aus metallischen Werkstoffen wie Kupfer, Aluminium, Silber oder Edelstahl hergestellt werden. Derartige Apparate, die beispielsweise als Wärmeübertrager in Kreuzstrombauweise ausgeführt sind, weisen eine Vielzahl von Durchtrittskanälen für die Prozeßmedien auf, deren Querschnittsabmessungen im Submillimeterbereich liegen (z. B. 70×100 µm). Bei einem würfelförmigen Volumen von lediglich 3 cm Kantenlänge ist mit dem Prozeßmedium Wasser im reinen Wärmetauscherbetrieb bei einem Durchsatz von 7000 kg/h bereits eine Wärmeübertragungsleistung im Bereich von 200 kW erreicht worden. In dieser Veröffentlichung wird auch darüber berichtet, daß diese Apparate grundsätzlich auch für die Durchführung chemischer Reaktionen geeignet sind.

Aus Forschungstätigkeiten (z. B. an der Universität Stuttgart) ist der Bau von Mikrostruktur-Reaktoren bekannt, bei denen anstelle metallischer Werkstoffe Silizium eingesetzt wird. Ähnlich wie bei der Herstellung elektronischer Bauelemente aus Silizium lassen sich durch Ätzen relativ problemlos auch sehr kleine Kanäle erzeugen, die für die Durchleitung eines Prozeßmediums im Sinne eines Reaktionsraums genutzt werden können. In dieser Schrift wird von

einer entsprechenden Mikro-Reaktorkammer berichtet, die eine Querschnittsfläche von 500×500 µm und eine Länge von ca. 20 mm aufweist. Um einen solchen Reaktor für eine endotherme katalytische Reaktion einzusetzen zu können, ist

5 vorgesehen, den Reaktionskanal jeweils mit einem Edelmetalldraht von 100 µm Dicke zu versehen, der sich koaxial durch den Reaktionskanal erstreckt und als Katalysator wirkt. Die für die endotherme Reaktion erforderliche Wärme wird nicht durch ein Wärmetauschermedium in den 10 Mikrostruktur-Reaktor eingetragen, sondern wird durch eine elektrische Widerstandswärme von dem eingelegten Edelmetalldraht abgegeben. Nachteilig bei dieser Lösung ist es, daß der katalytisch wirksame dünne Edelmetalldraht nur eine relativ kleine Oberfläche bietet. Außerdem 15 kann sich die im optimalen Fall koaxiale Lage des Edelmetalldrahts im Reaktionskanal durch starke thermische Dehnung stark verändern, so daß Nachteile für den Ablauf der angestrebten chemischen Reaktion die Folge sein könnten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen gattungsgemäßen Mikrostruktur-Reaktor dahingehend zu verbessern, daß in den Reaktionskanälen eine größere Katalysatorfläche zur Verfügung steht und negative Einflüsse durch eine Verlagerung des Katalysatormaterials relativ zur Längsachse der Reaktionskanäle vermieden wird.

20 Gelöst wird diese Aufgabe bei einem gattungsgemäßen Mikrostruktur-Reaktor dadurch, daß der Katalysator nicht in Form eines metallischen Drahtes in den Reaktionskanälen angeordnet wird, sondern in gleichmäßiger Schichtdicke auf der Innenoberfläche der Reaktionskanäle aufgebracht wird. 25 Die elektrische Beheizung des aus Silizium gebildeten Mikrostruktur-Reaktors wird im Prinzip beibehalten, so daß für die Durchführung der endothermen Reaktion kein Wärmeaustausch durch die Reaktorwand erfolgen muß. Da es keinen zentralen Katalysatordraht in den Reaktionskanälen 30 gibt, existiert auch das damit verbundene Problem einer Verlagerung aus dem Zentrum des Reaktionskanals infolge thermischer Dehnung nicht mehr. Gleichzeitig ist dies mit dem großen Vorteil verbunden, daß die wirksame Oberfläche des Katalysators um ein Vielfaches größer ist als bei der 35 bekannten Lösung, da erfindungsgemäß die gesamte Innenoberfläche des Reaktionskanals jeweils mit dem Katalysator beschichtet ist.

40 Wesentlich für die Wirksamkeit und Zuverlässigkeit des erfindungsgemäßen Reaktors ist es, daß der Katalysator in einer gleichmäßigen Schichtdicke aufgebracht ist. Eine ungleichmäßige Schichtdicke ruft wegen der örtlich dadurch hervorgerufenen Unterschiede im elektrischen Widerstand entsprechend unterschiedliche Oberflächentemperaturen im Katalysator hervor. Eine zu dicke Beschichtung führt zu einer entsprechend niedrigeren Temperatur, während eine zu dünne Beschichtung zu hohe Temperatur hervorrufen kann, die u. U. sogar zu einer unzulässigen Versinterung des Katalysators führt. Fehlt an einer Stelle die Katalysatorbeschichtung völlig, so fehlt auch dort die elektrische Beheizung. 45 Gleichzeitig wird sich jedoch im beschichteten Teil an der in Umfangsrichtung gleichen Stelle über die Kanallänge betrachtet eine entsprechend höhere Temperatur einstellen.

Zweckmäßigerweise wird der Katalysator auf einem Trägermaterial aufgebracht, das als Zwischenschicht unmittelbar auf der Innenoberfläche der Reaktionskanäle haftet. Eine 50 solche Zwischenschicht besteht vorzugsweise aus Al_2O_3 oder SiO_2 oder Mischungen dieser beiden Verbindungen, die vielfach als Katalysatorträger in chemischen Apparaten eingesetzt werden und elektrische Isolatoren darstellen. Es ist aber auch möglich und im Hinblick auf die Durchleitung des elektrischen Heizstroms vielfach vorteilhaft, ein elektrisch leitendes Trägermaterial zu verwenden. Damit eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung erreicht wird,

kommt es darauf an, dieses Trägermaterial ähnlich wie das Material des Katalysators in einer gleichmäßigen Schichtdicke aufzubringen. Im Hinblick auf die Widerstandswärzung ist klar, daß Schwankungen in der Schichtdicke des Katalysators durch entsprechend umgekehrte Schwankungen der Schichtdicke des Trägermaterials praktisch ausgeglichen werden können. Insofern kommt es in erster Linie darauf an, daß die Summe der beiden Schichtdicken an einer beliebigen Stelle jeweils möglichst genau so groß ist, wie an den anderen Stellen. Dabei sollte aber gewährleistet sein, daß sich die Schicht des Katalysators möglichst lückenlos über die gesamte Innenoberfläche der Reaktionskanäle erstreckt, um eine optimale Wirkung zu entfalten. Zur Einleitung des elektrischen Stroms für die Beheizung des Reaktors sind elektrische Kontakte vorgesehen, die mit der Schicht des Katalysators und/oder mit einer elektrisch leitenden Zwischenschicht verbunden sind. Um den Durchschrittsquerschnitt der Reaktionskanäle, d. h. den Querschnittsabmessungen im Submillimeterbereich liegen, möglichst nicht zu beeinträchtigen, empfiehlt es sich, die Schicht des Katalysators und/oder die Schicht des elektrisch leitenden Trägermaterials aus den Reaktionskanälen heraus nach außen fortzuführen und die elektrischen Kontakte außerhalb des eigentlichen Reaktionskanals anzubringen.

Beispielsweise für die Herstellung von Wasserstoff durch Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen kommen als Katalysator insbesondere die Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems und deren Legierungen untereinander in Frage. Besonders bevorzugt sind die Metalle Nickel und Platin sowie deren Legierungen.

Durch den Einbau von Mikroventilen in die Reaktionskanäle oder zumindest einen Teil der Reaktionskanäle ergibt sich die Möglichkeit, den Durchfluß des Prozeßmediums, das vorzugsweise aus Gasen und/oder Dämpfen besteht, zu steuern und zu regeln. Über eine Beeinflussung der Medienströmung ergibt sich somit ein Weg, die Reaktion und dadurch indirekt auch die Temperatur im Reaktor zu steuern. Diese läßt sich selbstverständlich auch durch eine entsprechende Regelung des elektrischen Stroms zur Widerstandswärzung der Katalysatorschicht und/oder der elektrisch leitenden Zwischenschicht beeinflussen. Für die Wirksamkeit des erfundungsgemäßen Reaktors ist ein weiterer Aspekt von Bedeutung, der ebenfalls auf eine Beeinflussung der Strömung des Prozeßmediums abzielt. Durch die Erzeugung von Mikrostrukturen auf der Innenoberfläche der Reaktionskanäle läßt sich nämlich im durchströmenden Medium eine turbulente Strömung gewährleisten. Die hierdurch bewirkte ständige Durchmischung des Prozeßmediums hat zur Folge, daß die angestrebte chemische Reaktion weitestgehend vollständig abläuft, so daß ein sehr hoher Umwandlungsgrad für die als Prozeßmedium eingesetzten Stoffe erreichbar ist.

Zweckmäßigerverweise werden die Reaktionskanäle des Mikrostruktur-Reaktors jeweils parallel zueinander in kleinen Platten eines Siliziumsubstrats in bekannter Weise durch Ätzen eingearbeitet. Es empfiehlt sich dabei, die im unmontierten Zustand nach oben offenen Reaktionskanäle sowohl auf der Ober- als auch auf der Unterseite einer solchen Platte aus Silizium anzubringen. Um bei einer geringen Plattendicke eine möglichst dichte Packung der Reaktionskanäle zu ermöglichen, sollten die Reaktionskanäle jeweils alternierend so angeordnet werden, daß die unmittelbar benachbarten Reaktionskanäle eines Reaktionskanals jeweils mit ihrer offenen Seite jeweils zur anderen Seite des Siliziumsubstrats weisen. Ein Mikrostruktur-Reaktor läßt sich dann ohne weiteres aus einer Vielzahl übereinander gestapelter Platten erzeugen, die in dieser Weise bearbeitet sind, wobei die nach oben bzw. unten offenen Reaktionskanäle jeweils durch den "Boden" der darüberliegenden Platte bzw. die

"Deckfläche" der darunterliegenden Platte in Längsrichtung geschlossen werden und damit jeweils nur an den Stirnseiten eine Eintritts- bzw. Austrittsöffnung für das Prozeßmedium bzw. die Reaktionsprodukte aufweisen.

5 Für das Aufbringen einer Zwischenschicht und der Schicht des Katalysators lassen sich grundsätzlich die üblichen Verfahren der Katalysatorherstellung einsetzen. Eine elektrisch leitende Zwischenschicht kann durch Aufdampfen von Metallen und/oder durch galvanische Verfahren aufgetragen werden. Soll die Zwischenschicht aus Aluminiumoxid bestehen, wird zweckmäßig das PVD-Verfahren angewandt. Soll die Zwischenschicht aus Metall bestehen, wird vorzugsweise galvanisch beschichtet.

10 Nachfolgend wird die Erfindung anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen schematischen Längsschnitt durch den Reaktionskanal eines erfundungsgemäßen Reaktors und

Fig. 2 eine schematische Ansicht eines plattenförmigen Siliziumsubstrats mit wechselseitig eingearbeiteten Reaktionskanälen.

15 Der in Fig. 1 dargestellte schematische Längsschnitt durch den Strömungskanal 2 eines erfundungsgemäßen Mikrostruktur-Reaktors läßt die verschiedenen Schichten der Reaktorwand erkennen. Als erstes ist die Schicht eines Siliziumsubstrats 3 zu nennen, auf die der Katalysator 1 aufgebracht ist. Der Katalysator 1 haftet jedoch nicht unmittelbar auf der Innenoberfläche des Siliziumsubstrats 3, sondern auf einem Trägermaterial 4, das beispielsweise aus Al_2O_3 gebildet ist und somit einen elektrischen Isolator darstellt. Der Katalysator 1 ist in gleichmäßiger Schichtdicke über die Innenoberfläche des Reaktionskanals 2 verteilt. Zur Einleitung eines elektrischen Stroms für die Beheizung des endothermen Reaktors sind elektrische Kontakte 5 vorgesehen, die unmittelbar mit der Schicht des Katalysators 1 verbunden sind. Im Falle einer Verwendung eines elektrisch leitfähigen Materials für das Trägermaterial 4 des Katalysators 1 könnten die elektrischen Kontakte 5 auch unmittelbar mit dem Trägermaterial 4 verbunden werden. Wenn die Schicht des Katalysators 1 und/oder die Schicht eines elektrisch leitenden Trägermaterials 4 über die Stirnseiten des Reaktionskanals 2 nach außen geführt sind, können die Kontakte 5 außerhalb des Durchtrittsquerschnitts des Reaktionskanals 2 angebracht werden und beeinträchtigen damit nicht die freie Durchtrittsfläche für das Prozeßmedium. Durch die Dicke der Schicht des Katalysators 1 und/oder einer elektrisch leitenden Zwischenschicht des Trägermaterials 4 für den Katalysator 1 ergibt sich eine Einflußgröße für die Einstellung der Temperatur auf der Innenoberfläche des erfundungsgemäßen Reaktors. Je dicker diese Schicht bzw. Schichten sind, um so geringer ist der elektrische Widerstand und damit bei gegebener elektrischer Spannung die sich einstellende Temperatur.

20 In Fig. 2 ist eine Vielzahl von parallel nebeneinander angeordneten Reaktionskanälen 2 dargestellt, die jeweils in eine Platte 6 eines Siliziumsubstrats mit den bekannten präzisen Fertigungsverfahren der Siliziumtechnologie erzeugt worden sind. Die Strömungskanäle 2, die jeweils an einer Längsseite eine offene Seite 7 aufweisen, sind parallel und alternierend in der Weise zueinander angeordnet, daß die offene Seite 7 eines Reaktionskanals 2 jeweils zu einer anderen Seite weist als die beiden unmittelbar benachbarten Reaktionskanäle 2. Auf diese Weise sind die Reaktionskanäle 2 sehr dicht aneinandergepackt. Wenn man eine Vielzahl derartiger Platten 6 übereinanderstapelt und auf diese Weise einen erfundungsgemäßen Mikrostruktur-Reaktor erzeugt, dann werden die offenen Seiten 7 der Strömungskanäle 2 jeweils durch einen entsprechenden Boden der darüberliegenden

den bzw. darunterliegenden Platte 6 abgedeckt, so daß sich eine Vielzahl von in Längsrichtung allseitig geschlossenen Reaktionskanälen 2 ergibt. Lediglich die beiden Stirnseiten sind für den Eintritt des Prozeßmediums bzw. für den Austritt der Reaktionsprodukte offen. Ein solcher Plattenstapel kann beispielsweise in ein metallisches Gehäuse gepackt werden, das mit den erforderlichen Zu- und Ableitungen für die Medienführung versehen ist. Die Querschnittsabmessungen der Strömungskanäle liegen im Submillimeterbereich, ihre Länge vorzugsweise im Zentimeterbereich. Durch Parallelschaltung einer Vielzahl derartiger Mikrostruktur-Reaktoren lassen sich beliebige größere Gesamtreaktor-Strukturen für größere Durchsatzleistungen erzeugen. Bemerkenswert ist, daß der erfundungsgemäße Reaktor bezogen auf seine Größe und sein Gewicht außerordentlich hohe Durchsatzleistungen gewährleistet, zumal die katalytisch wirksame Oberfläche bezogen auf das Reaktorvolumen sehr groß ist. Ein solcher Reaktor eignet sich in besonderer Weise für mobile Anwendungen, wie etwa zur Erzeugung von Wasserstoff für Brennstoffzellen in einem Fahrzeug.

Besonders gute Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn die Innenoberfläche der Reaktionskanäle 2 mit Mikrostrukturen versehen sind, die zu einer turbulenten Strömung im Medienstrom führen.

Im Hinblick auf den Betrieb eines erfundungsgemäßen Mikrostruktur-Reaktors sind mehrere Möglichkeiten gegeben. Zweckmäßigerweise wird man im Regelfall die gesamte Energie, die zur Durchführung der endothermen Reaktion des eingesetzten Prozeßmediums erforderlich ist, durch die elektrische Widerstandsbeheizung einbringen. In manchen Fällen kann es jedoch auch vorteilhaft sein, lediglich einen Teil dieser Energie auf elektrischem Wege zu erzeugen und im übrigen die erforderliche Wärme durch beispielsweise eine partielle Oxidation des Prozeßmediums bereitzustellen. Wenn letzteres zweckmäßig ist, dann kann die elektrische Beheizung auch lediglich auf eine Anfangsphase zur Anheizung und zur Initiierung der partiellen Oxidation beschränkt werden. Eine partielle Oxidation läßt sich ohne weiteres kontrolliert durchführen, indem beispielsweise einem Strom von Kohlenwasserstoffen, aus denen Wasserstoff erzeugt werden soll, eine dosierte Menge an Sauerstoff zugegeben wird, die nur einen Teil des Prozeßmediums oxidiert und somit eine berechenbare Menge an Wärmeenergie freisetzt.

gleichmäßiger Schichtdicke aufgebracht ist.

5. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht des Katalysators (1) und/oder die Schicht des elektrisch leitenden Trägermaterials (4) aus den Reaktionskanälen (2) heraus nach außen fortgeführt ist und daß die elektrischen Kontakte (5) zur Einleitung des Heizstroms außerhalb der Reaktionskanäle (2) angebracht sind.

6. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (1) aus Platin und/oder Nickel besteht.

7. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Steuerung der durch den Reaktor fließenden Medien zumindest ein Teil der Reaktionskanäle (2) mit Mikroventilen versehen ist.

8. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberflächen der Reaktionskanäle (2) zur Erzeugung einer turbulenten Strömung mit Mikrostrukturen versehen sind.

9. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskanäle (2) parallel zueinander jeweils in eine Platte (6) des Siliziumsubstrats (3) eingearbeitet sind, daß die unmittelbar benachbarten Reaktionskanäle (2) jeweils alternierend zur Ober- oder Unterseite der Platte (6) offen sind und daß der Reaktor aus einer Vielzahl übereinander gestapelter Platten (6) des Siliziumsubstrats (3) besteht, wobei die Längsöffnungen (7) der Reaktionskanäle (2) jeweils durch die darüberliegende oder darunterliegende Platte (6) abgedeckt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Mikrostruktur-Reaktor zur Durchführung endothermer chemischer Reaktionen unter Anwesenheit eines durch Widerstandserwärmung elektrisch beheizbaren Katalysators (1), wobei der Reaktionsraum des Reaktors aus einer Vielzahl von Reaktionskanälen (2) besteht, die in ein Siliziumsubstrat (3) eingearbeitet sind und Querschnittsabmessungen im Submillimeterbereich aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (1) in gleichmäßiger Schichtdicke auf der Innenoberfläche der Reaktionskanäle (2) aufgebracht ist.

2. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (1) auf einem Trägermaterial (4) aufgebracht ist, das als Zwischenschicht unmittelbar auf der Innenoberfläche der Reaktionskanäle (2) haftet.

3. Reaktor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (4) ein elektrischer Isolator, insbesondere Al_2O_3 und/oder SiO_2 , ist.

4. Reaktor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial (4) elektrisch leitend ist und in

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)

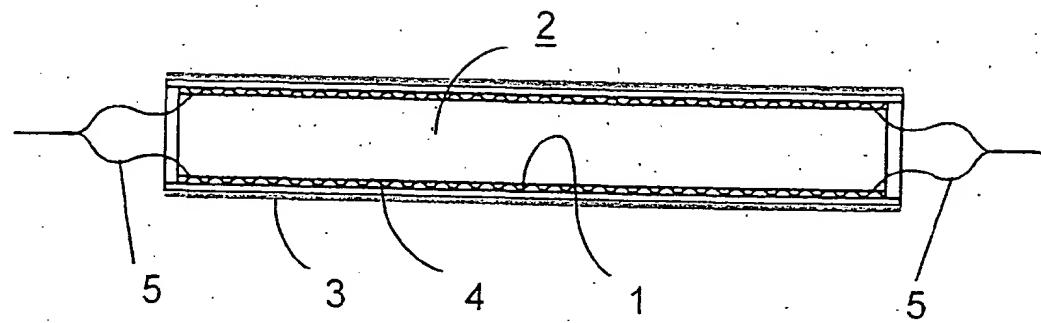


Fig. 1

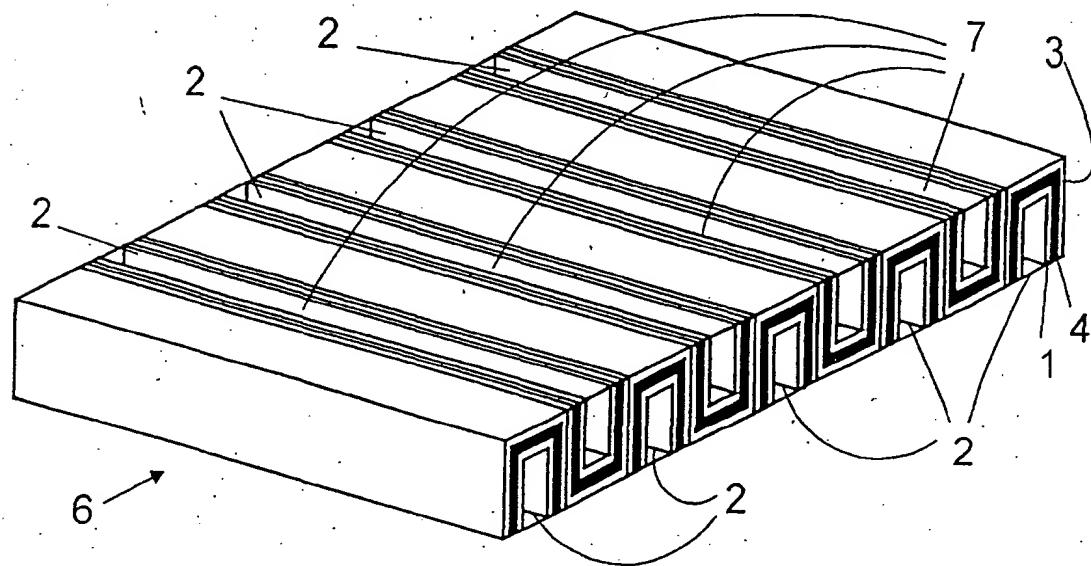


Fig. 2